



Dr hab. inż. Agnieszka Adamczyk-Woźniak, prof. uczelni

Katedra Chemii Fizycznej

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

tel. +48 22 2345737

Email: agnieszka.wozniak@pw.edu.pl

Warszawa, dn. 30 listopada 2022 r.

RECENZJA
rozprawy doktorskiej

mgr Marty Karman

pt.: „NOWE CHIRALNE HOMOGENICZNE I HETEROGENICZNE KATALIZATORY
OPARTE NA KOMPLEKSACH WANADU I MOLIBDENU”

wykonanej
na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego

Promotor: dr hab. Grzegorz Romanowski

Tematyka recenzowanej rozprawy doktorskiej związana jest z poszukiwaniem nowych katalizatorów chiralnych, które umożliwiłyby prowadzenie szybkich, wydajnych oraz enancjoselektywnych reakcji syntezy. O dużym znaczeniu tej dziedziny chemii świadczy m.in. przyznanie nagrody Nobla w 2001 r. dla prof. Sharplessa - za osiągnięcia w zakresie syntezy asymetrycznej, która przyczyniła się m.in. do otrzymania nowych chemioterapeutyków.

Rozprawa doktorska p. Marty Karman została przygotowana w formie monografii. Na opracowanie to składają się trzy tradycyjne części: (i) opis badań literaturowych, (ii) część doświadczalna oraz (iii) część poświęcona opisowi uzyskanych wyników. Praca została zaopatrzona w streszczenia w języku polskim oraz angielskim. Cele pracy zostały szczegółowo przedstawione na stronie 35 opracowania, natomiast uzyskane wyniki (a właściwie przeprowadzone badania) podsumowano na stronie 143 dysertacji. Autorka rozprawy doktorskiej postawiła sobie za cel zaprojektowanie, syntezę, charakterystykę spektroskopową oraz badania aktywności katalitycznej nowych, chiralnych, homogenicznych i heterogenicznych katalizatorów.

W części literaturowej pracy, Autorka wprowadza Czytelnika w tematykę swojej rozprawy doktorskiej, cytując 125 prac źródłowych, w większości opublikowanych w ciągu ostatnich 20 lat. W tej części dysertacji Autorka opisuje wanad i molibden oraz ich związki, a także charakteryzuje właściwości chemiczne zasad Schiffa. Przedstawione zostały również reakcje sulfoksydacji organicznych siarczków, utleniania olefin i monoterpenu. Reakcje te były następnie wykorzystywane jako reakcje modelowe w badaniach aktywności katalitycznej otrzymanych produktów. Opisano ponadto zagadnienie heterogenizacji katalizatorów, ze szczególnym uwzględnieniem modyfikacji właściwości katalitycznych zeolitów przy wykorzystaniu zasad Schiffa.

W części eksperymentalnej pracy Autorka zestawiała ogólne procedury otrzymywania poszczególnych typów badanych kompleksów wanadu i molibdenu, a także sposób heterogenizacji wybranych katalizatorów. W tej części rozprawy Doktorantka podaje postulowane struktury otrzymanych związków, wydajności poszczególnych syntez oraz wyniki analizy elementarnej otrzymanych produktów. Wyniki badań spektroskopowych zamieszczone zostały natomiast w części opisowej dysertacji.

W części poświęconej dyskusji uzyskanych rezultatów, Autorka przedstawiła charakterystykę spektroskopową zsyntetyzowanych związków oraz wyniki badań aktywności katalitycznych otrzymanych produktów. Wyniki tych badań Doktorantka umieściła w licznych, obszernych tabelach, które grupują poszczególne typy otrzymanych struktur.

Rozprawa doktorska gromadzi bardzo bogaty materiał doświadczalny. Pani mgr Marta Karman otrzymała ponad sto nowych związków chemicznych o zróżnicowanej strukturze. Budowa oraz czystość wszystkich otrzymanych produktów została potwierdzona metodą analizy elementarnej. Autorka podaje również pasma charakterystyczne w widmach IR, CD oraz UV-VIS wszystkich otrzymanych produktów. Widma NMR przedstawione zostały natomiast jedynie dla wybranych produktów, co uważam za pewne niedociągnięcie jeśli chodzi o charakterystykę otrzymanych związków. Struktura jednego z produktów została określona w cieple stałym metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokryształach. Właściwości zeolitów modyfikowanych kompleksami wanadu zostały określone przy wykorzystaniu metod: skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), analizy termogravimetrycznej (TGA) oraz proszkowej dyfrakcji promieni rentgenowskich (PXRD). Przeprowadzono również badania właściwości adsorpcyjnych zeolitów (określono izotermy adsorpcji) oraz otrzymano zdjęcia mikroskopowe (SEM) ich powierzchni.

Z obowiązku Recenzenta, poniżej przedstawiam uwagi krytyczne, które nasunęły mi się w czasie lektury pracy:

- 1) Sposób prezentacji otrzymanych w ramach pracy doktorskiej związków jest w przekonaniu Recenzentki nieoptymalny. W przyjętej w rozprawie doktorskiej konwencji, numer związku danego typu umieszczony jest w indeksie górnym symbolu ogólnego, co powoduje niską czytelność całości opracowania. Charakterystyka poszczególnych związków została podana w kilku, rozrzuconych po całym tekście rozprawy tabelach. Dla przykładu: podstawniki

występujące w strukturze o symbolu VOL³⁵ wymienione zostały w Tabeli (nienumerowanej) na stronie 47. Wydajność syntezy tego związku oraz wyniki analizy elementarnej otrzymanego produktu znalazły się w Tabeli 4 na stronie 49. Pasma charakterystyczne w widmie IR tego związku umieszczone zostały w Tabeli 15 na stronie 71, natomiast opis widm elektronowych oraz CD opisywanej struktury znalazły się w Tabeli 17 na stronie 74. Wyniki badań aktywności katalitycznej omawianego kompleksu znajdziemy natomiast w tabelach: 45, 58, 68 oraz 78.

- 2) W pracy znajduje się wiele bardzo długich zdań (6-8 linijek tekstu, np. na stronach: 60, 103, 106, 111). Używanie tak długich zdań powoduje znaczne trudności w zrozumieniu niektórych fragmentów tekstu oraz może rodzić niejasności.
- 3) Na stronie 33 dysertacji błędnie określono podstawniki Cl, Br oraz NO₂ jako elektronodonorowe, a na rysunku 47 przedstawiono wzór acetofenonu zamiast kwasu benzoowego.
- 4) W pracy zabrakło szerszej dyskusji uzyskanych rezultatów, a przede wszystkim porównania przydatności poszczególnych typów otrzymanych katalizatorów w badanych reakcjach modelowych.
- 5) W rozprawie znajdują się stosunkowo liczne niedociągnięcia redakcyjne takie jak: (i) błędy literowe (mamy więc m.in. zasady Schaffa zamiast Schiffa (str. 83) oraz pierścień chylatowy zamiast chelatowy (str. 84); (ii) nieczytelne rysunki (rys. 36-41); (iii) pomijanie stosowania czcionki pochyłej w słowach takich jak: „in situ”, „in vitro”, „orto”; (iv) nagłówki w języku angielskim w Tabeli 25; (v) brak spisu używanych skrótów.

Wymienione powyżej niedoskonałości nie umniejszają mojej wysokiej oceny całości rozprawy doktorskiej p. mgr Marty Karman i nie wymagają specjalnego komentarza Doktorantki. Chciałabym natomiast prosić p. mgr Martę Karman o odniesienie się w czasie publicznej obrony pracy do poniżej wymienionych kwestii:

- 1) Proszę o wyjaśnienie stwierdzenia, które pojawiło się pod tabelami 27-38, a które brzmi: „Wszystkie sulfotlenki mają konfigurację R”. Czy chodzi o to, że we wszystkich mieszaninach poreakcyjnych przeważa enancjomer R?
- 2) W Tabelach 56, 57, 71 i innych znajduje się kolumna o tytule „konwersja (%)” podczas gdy w tekście (np. na stronach: 121, 124, 133) Autorka, odnosząc się do tych danych, dyskutuje wpływ struktury zastosowanego katalizatora na wydajności reakcji. Chciałabym prosić o wyjaśnienie w jaki sposób określała Pani konwersję substratu i wydajność reakcji oraz dlaczego w treści rozprawy terminy te są używane wymiennie.
- 3) Czy były prowadzone badania stabilności otrzymanych katalizatorów w warunkach prowadzonych reakcji modelowych?
- 4) Czy na podstawie przeprowadzonych badań można wskazać związek lub grupę związków o najbardziej obiecujących właściwościach katalitycznych?

O wysokim poziomie naukowym przeprowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej p. mgr Marty Karman badań eksperymentalnych, świadczy m.in. publikacja ich wyników w uznanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym i znaczącym współczynniku wpływu. Sumaryczny *impact factor* tych publikacji wynosi 13,140, natomiast liczba punktów Ministerstwa Edukacji i Nauki jest równa 400. W trzech z tych prac p. mgr Marta Karman jest pierwszym autorem, co świadczy o jej wiodącym wkładzie w ich przygotowanie. Listę publikacji, których współautorką jest Doktorantka, wraz z aktualnymi współczynnikami wpływu oraz punktacją Ministerstwa Edukacji i Nauki podaję poniżej:

1. **M. Karman**, G. Romanowski "Cis-dioxidomolybdenum(VI) complexes with chiral tetradentate Schiff bases: Synthesis, spectroscopic characterization and catalytic activity in sulfoxidation and epoxidation", *Inorg. Chim. Acta* 511 (2020) 119832; IF₂₀₂₁ = 3,118; punkty MEiN = 100.
2. **M. Karman**, M. Wera, G. Romanowski "Chiral cis-dioxidomolybdenum(VI) complexes with Schiff bases possessing two alkoxide groups: Synthesis, structure, spectroscopic studies and their catalytic activity in sulfoxidation and epoxidation", *Polyhedron* 187 (2020) 114653; IF₂₀₂₁ = 2,975; punkty MEiN = 100.
3. **M. Karman**, G. Romanowski "Synthesis, spectroscopic characterization and catalytic activity of cis-dioxidomolybdenum(VI) complexes with chiral tetradentate Schiff bases", *Appl. Organomet. Chem.* 34 (2020) e5968; IF₂₀₂₁ = 4,072; punkty MEiN = 100.
4. K. Madejska, **M. Karman**, G. Romanowski, A. Chylewska, A. Dąbrowska "Evaluation of the protolytic equilibria and catalytic activity of sugar-based Schiff base ligands with VO₂⁺ and MoO₂²⁺ cations in sulfoxidation and epoxidation reactions", *Polyhedron* 209 (2021) 115481; IF₂₀₂₁ = 2,975; punkty MEiN = 100.

Mając na uwadze powyższe stwierdzam, iż przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska pani mgr Marty Karman pt.: „Nowe chiralne homogeniczne i heterogeniczne katalizatory oparte na kompleksach wanadu i molibdenu” z naddatkiem spełnia ustawowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim, zgodnie z art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. W związku z tym, wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Adamczyk - Woźniak

Dr hab. inż. Agnieszka Adamczyk-Woźniak, prof. PW